

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-322803

(P2001-322803A)

(43)公開日 平成13年11月20日(2001.11.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 3/48		C 0 1 B 3/48	
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M
// C 1 0 K 3/04		C 1 0 K 3/04	
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	N
8/06		8/06	C
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願2001-81397(P2001-81397)

(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(31)優先権主張番号 1 0 0 1 3 8 9 4 . 2

(32)優先日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 39302/109

ディー エム シー ツー デグサ メタ
ルズ キャタリスツ セルデック アクチ
ェンゲゼルシャフト

dmc2 Degussa Metals
Catalysts Cerdec A
C

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
マイン グートロイトシュトラッセ
215

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素を含有する気体混合物中の一酸化炭素の転化法およびこのための触媒

(57)【要約】

【課題】 水素および別の酸化可能な成分を含有してい
る気体混合物中の一酸化炭素を水と触媒反応させて二酸
化炭素および水素に変換する方法。

【解決手段】 シフト触媒が貴金属ベースの酸化活性な
シフト触媒であり、かつ触媒の必要な操作温度を、気体
混合物の酸化可能な成分の部分酸化により調節し、かつ
場合により維持する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素-転化の操作温度を有するシフト触媒上に気体混合物を導くことによって、水素および別の酸化可能な成分を含有する気体混合物中の一酸化炭素を水と触媒反応させて二酸化炭素および水素に変換する方法（一酸化炭素-転化）において、シフト触媒が、貴金属を基礎とする酸化活性なシフト触媒であり、かつ触媒の必要な操作温度を、気体混合物の酸化可能な成分の部分酸化により調節しかつ場合により維持することを特徴とする、一酸化炭素の触媒反応法。

【請求項2】 酸化活性なシフト触媒が、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、希土類酸化物またはその混合酸化物またはゼオライトの群からの酸化物担体材料上の白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよび金の少なくとも1つの貴金属を含有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 シフト触媒が、別の触媒活性な成分として少なくとも1つの希土類金属を含有する、請求項2記載の方法。

【請求項4】 シフト触媒が、別の触媒活性な成分として元素の周期表の副族の少なくとも1つの単金属を含有する、請求項2または3記載の方法。

【請求項5】 酸化物担体材料が、セリウム、ジルコン、チタン、バナジウム、マンガンおよび鉄の金属の酸化還元活性な酸化物で、担体材料の全質量に対して1～50質量%の量でドーピングされている、請求項4記載の方法。

【請求項6】 貴金属-シフト触媒が、微粒状酸化アルミニウム上に白金および/またはパラジウムを鉄または銅ならびに酸化セリウムと一緒に含有する、請求項5記載の方法。

【請求項7】 部分酸化に必要とされる酸素を気体混合物中に含有する、請求項1記載の方法。

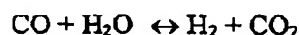
【請求項8】 部分酸化に必要とされる酸素を、気体混合物に、触媒との接触の前に、支配する処理パラメータに応じて添加する、請求項1記載の方法。

【請求項9】 気体混合物を、無負荷の空間速度ないし100000h⁻¹の空間速度および大気圧ないし10バールの圧力で触媒上に導く、請求項8記載の方法。

【請求項10】 酸化活性な貴金属-シフト触媒の操作温度が、180～300℃にある、請求項9記載の方法。

【請求項11】 気体混合物が2～15体積%の一酸化炭素を含有する、請求項10記載の方法。

【請求項12】 酸化活性な貴金属-シフト触媒の操作温度が、280～550℃にある、請求項9記載の方法。



【0004】 その際、次の副反応が起こりうる：

【0005】

【請求項13】 280～550℃の操作温度で酸化活性な貴金属-シフト触媒に、180～300℃の操作温度で別の酸化活性な貴金属-シフト触媒が後接続されており、かつ気体混合物を、別の触媒との接触の前にその操作温度に冷却する、請求項12記載の方法。

【請求項14】 気体混合物が2～40体積%の一酸化炭素を含有する、請求項12または13記載の方法。

【請求項15】 触媒をタブレットまたはペレットに圧縮する、請求項1記載の方法。

【請求項16】 触媒がコーティングの形で不活性担体に施与されている、請求項1記載の方法。

【請求項17】 不活性担体として、セラミックまたは金属からのモノリシックハニカム体、セラミックまたは金属の連続気泡発泡体、金属シート、熱交換器プレートまたは不規則に形成された構成部材を使用する、請求項16記載の方法。

【請求項18】 シフト触媒は、微粒状酸化アルミニウム上に、白金および/またはパラジウムを鉄または銅ならびに酸化セリウムと一緒に含有し、その際、触媒は、コーティングの形でセラミックまたは金属からのモノリシックハニカム体上に施与されている、請求項17記載の方法。

【請求項19】 水素および他の酸化可能な成分を含んでいる気体混合物中の一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素および水素に変換するための触媒において、微粒状酸化アルミニウム上に白金および/またはパラジウムを鉄または銅ならびに酸化セリウムと共に含有しており、その際、触媒はコーティングの形でセラミックまたは金属からのモノリシックハニカム体、セラミックまたは金属の連続気泡発泡体、金属シート、熱交換器プレートまたは不規則に形成された構成部材に施与されていることを特徴とする、一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素および水素に変換するための触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素および別の酸化可能な成分を含有する気体混合物中の一酸化炭素を水と触媒反応させて二酸化炭素および水素に変換する方法ならびにこのために適した触媒に関する。

【0002】

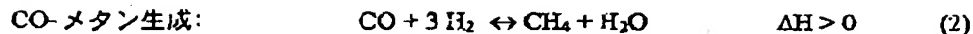
【従来の技術】 触媒の存在で、一酸化炭素と水とを反応させて二酸化炭素および水素に転換することは、水素に富んだ気体混合物の製造に公知の方法であり、次の発熱反応に基づいている：

【0003】

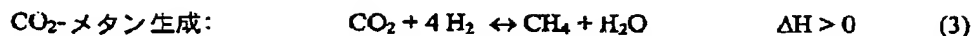
【化1】



【化2】



および



【0006】反応式(1)による反応は、以下に一酸化炭素転化またはCO転化と呼ぶ。アングロサクソン語の用法では、用語「水性ガスシフト反応」がこのためにしばしば使われる。

【0007】水蒸気改質、部分酸化または自動熱改質(autotherme Reformierung)による、炭化水素もしくはアルコールからの水素の豊富な気体混合物の製造は公知の方法である。これらの気体混合物(リフォーマート)は、使用する方法に応じて1~40体積%までの一酸化炭素を含有する。

【0008】燃料電池において燃料としてのリフォーマートを使うためには、水素の酸化の際の燃料電池の白金を含有する陽極触媒の被毒を防止するために、リフォーマート中に含まれる一酸化炭素をできるだけ大きく低下させることが必要である。さらに、反応式(1)に従う一酸化炭素の転化は、リフォーマートの水素含量の増大、ひいては全工程の効率の改善をもたらす。

【0009】スペースおよび重さの理由から、自動車における使用のためには、非常に高い活性および選択率を有する一酸化炭素の転化のための触媒が必要である。これによって達成可能な高い空時収量は、必要な反応器の体積をより小さくすることを可能にする。

【0010】一酸化炭素の転化のための公知の触媒は、主に、固定した工業的な用途のために開発された。その重点は、純粋な水素、アンモニアおよび、合成ガス混合物(CO/H₂)の使用に基づく他の大規模な製品の製造にあった。反応式(1)による一酸化炭素の転化のための触媒は、以下にシフト触媒と呼ぶ。

【0011】これらの公知の触媒は、単金属を含む完全触媒(Vollkatalysator)である。これらの触媒は2段階の工程で使用される。第一の処理段階では、360~450℃の温度で、Fe/Cr触媒でのいわゆる高温CO転化(高温水性ガスシフト、HTS)が実施される。

$$R_{\infty} = \frac{n_{\infty}}{m_{\text{Kat}} \cdot \Delta t} \quad \left[\frac{\text{モル}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right] \quad (4)$$

【0017】公知のCu/ZnO触媒およびFe/Cr触媒は、これらの使用前に還元によって活性化されなければならない。活性化された触媒は酸素に感受性である。空気酸素との接触の際に、これらは再び発熱反応で酸化され、かつ失活する。

【0018】ちょうど記載された、Fe/CrまたはCu/ZnOベースの工業的な高温触媒および低温触媒と比較して、これらの使用のための貴金属含有触媒は、こ

引き続き第二段階では、200~270℃の温度で、Cu/ZnO触媒での低温CO転化(低温水性ガスシフト、LTS)が行われる。低温処理段階の後で、熱平衡に相応して1体積%未満の一酸化炭素濃度が得られる。

【0012】一酸化炭素の転化のための常用の触媒は、決定的な欠点を有する：記載されている2段階の方法実施は、これらの触媒の特性のために必要である。Cu/ZnO含有触媒が270℃を上回って銅の再結晶または焼結により失活するのに対して、高温範囲において使用されるFe/Cr含有触媒は、不十分な活性のため、低い温度で使用されることができない。高温触媒の上記の温度範囲が上回る場合には、高温触媒の選択率を低下させ、かつこれにより水素生成系の全体的な効率を下げるメタン生成反応(反応式(2)および(3))が開始しうる。

【0013】公知の高温触媒および低温触媒は、触媒材料がペレットまたは他の成形体に圧縮されているバルク触媒(Schuettkatalysator)である。したがって、これらの触媒は完全に触媒活性な物質からなり、かつ完全触媒とも呼ぶ。これらは通常、高いかさ密度を有する。

【0014】反応式(1)による触媒での一酸化炭素の転化のための公知の工業的方法において、300~3000h⁻¹の気体混合物の空間速度で操作される。これらの僅かな空間速度は、自動車における使用には十分でない。

【0015】高いかさ密度および僅かな空間速度は、一酸化炭素のより低い比転化率R_{CO}をまねき、比転化率は本発明の範囲内で、触媒の質量m_{Kat}および反応時間Δtあたりの一酸化炭素n_{CO}の転化した物質質量であると理解される。触媒の質量[g]は、ここで反応時間[秒]および物質質量[モル]で与えられる：

【0016】

【数1】

れまで主に技術文献から公知である。

【0019】D.C. Grenoble他による“The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction. 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts”, J. Catal. 67 (1980) 90-102には、活性成分としてCu、Re、Co、Ru、Ni、Pt、Os、Au、Fe、Pd、RhまたはIrを含み、かつ担体材料として酸化アルミニウム(Al₂O₃)上に析出されている粉末触媒

が記載されている。運動論的試験は、一酸化炭素には約0.2の反応次数および使用した水には約0.5の反応次数を与えた。

【0020】Steinberg他による“Methanisation and Water-Gas Shift Reactions over Pt/CeO₂”, J. Catal. 96 (1985), 285-287では、反応式(1)による一酸化炭素の転化に関して劣悪な選択率が観察された。それに相応して、生成系の気体混合物は、高い割合のメタンを含有する。

【0021】J. Ross他による“Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulfur”, Catal. Today 30 (1996) 107-118では、Fe/Cr触媒、Cu/ZnO触媒およびCo/Cr触媒に加えてPt/ZrO₂触媒が試験される。この触媒は320℃で50%の一酸化炭素転化率を示す。Pt/ZrO₂系は、試験した一連の化合物で、硫黄含有化合物に対して最も高い許容度を示す。この触媒は、300℃で25%および350℃で70%の転化率を示す。これは、一酸化炭素の比転化率 $R_{CO}(300^\circ C) = 7.00 \times 10^{-6}$ モル/(g_{cat}・s)、もしくは $R_{CO}(350^\circ C) = 1.95 \times 10^{-5}$ モル/(g_{cat}・s)に相当する。

【0022】仏国特許第2567866号明細書には、0.4~0.6mmの直径を有する粒子に成形したスピネルを銅および/またはパラジウムの溶液で含浸させ、かつ焼させることにより取得される、スピネルZnAl₂O₄からなる担体上の銅および/またはパラジウムを含有する触媒が記載されている。40バールの圧力および250℃の温度で、極めて高い過剰の水(H₂O/CO=10)の場合に、この触媒で86%の転化率が達成される。

【0023】技術刊行物で研究された粉末触媒は、工業的使用に適していない。

【0024】タブレット、球形または不規則に形成された分子の形の公知の完全触媒が、いわゆるバルク触媒として使用される。これらの触媒で、不十分な空時収量が得られるに過ぎない。その上、これらの触媒で達成可能な比転化率は僅かである。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の課題は、水素含有の気体混合物中の一酸化炭素の転化法を記載することにある。この方法は、迅速に変化する要求性能を伴う自動車における車載使用条件下で、良好な選択率で一酸化炭素の高い比転化率を可能にし、高温安定性を有しかつエグクト気体混合物中の酸素に対して感受性ではない。殊に、本方法は、常温始動(Kaltstart)後に、できるだけ迅速にその操作待機を達成すべきである。本発明の別の対象は、本方法に適した触媒である。

【0026】

【課題を解決するための手段】この課題は、水素を含ん

でいる気体混合物中の一酸化炭素を水と触媒反応させて二酸化炭素および水素に変換する方法(一酸化炭素-転化)によって解決され、その際、気体混合物が別の酸化可能な成分を含有している。一酸化炭素の転化のために、気体混合物を、一酸化炭素-転化のための操作温度を有するシフト触媒上に導く。本方法は、シフト触媒が、貴金属ベースの酸化活性なシフト触媒であり、かつ触媒の必要な操作温度が、気体混合物の酸化可能な成分の部分酸化により調節されかつ場合により維持されることによって特徴づけられる。

【0027】提案された方法は、特に、水蒸気改質、部分酸化または自動熱改質により取得された水素に富んだ気体混合物(以下、リフォーマートガスと呼ぶ)を自動車の全ての運転状態で、効果的に一酸化炭素から精製するための、燃料電池で動く自動車における車載使用のために構成されている。その製造に応じて、気体混合物は40体積%までの一酸化炭素を含有している。

【0028】本方法の車載使用は、その原動力に関して高い需要がある。したがって、常温始動の数秒後に、すでに乗物の燃料電池に水素を供給されることが期待される。このことは、提案された方法に使用される触媒が、その操作温度に数秒で加熱されなければならないことを意味する。自動車の運転中に、触媒は極めて多様な空間速度で負荷される。これらは、自動車の無負荷の低い空間速度および完全負荷での100000h⁻¹の間を変化する。低い負荷範囲においては、式(1)による一酸化炭素-転化の発熱が触媒を操作温度に保つのに十分でないかもしれない。

【0029】提案された方法は、この問題を、触媒を常温始動後、一酸化炭素-転化のために迅速にその操作温度にもたすかまたはこれらを操作中に操作温度に保つために、気体混合物の酸化可能な成分の可変部分を接触燃焼(katalytische Verbrennung)することによって、解決する。したがって、使用される触媒が、それにより自体失活されることなく、気体混合物の酸化可能な成分を部分的に酸化させることができることが本方法にとって重要である。その際、酸化反応のための触媒の開始温度が、一酸化炭素-転化のためのその操作温度よりも低いことが重要である。

【0030】これらの必要条件は、例えば、触媒活性な成分として白金族金属、すなわち白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムまたは金の元素を、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、希土類酸化物またはその混合酸化物またはゼオライトの群から選択される酸化物担体材料上に含有している触媒によって満たされる。この機能を有する触媒は、以下に酸化活性な触媒と呼ぶ。担体材料上への触媒活性な成分のできるだけ微細な分配を可能にするために、担体材料は、10m²/gを上回る比表面積(BET表面積、DIN66132に従って測定)を少なくとも

も有すべきである。そのような酸化活性な貴金属触媒は、120～170℃の範囲において一酸化炭素の酸化のための開始温度を有する。

【0031】酸化活性な貴金属触媒は、特定のシフト活性も有し、すなわちこれらは、相応する反応条件（温度、気体組成）の存在で、反応式（1）による一酸化炭素と水とを反応させて二酸化炭素および水素に変換することができる。それらのシフト活性および選択率は、他の触媒活性な成分または助触媒の添加によって改善されることができる。これには、希土類金属の元素、特にセリウムおよびランタンならびに元素の周期表の副族の卑金属、特に鉄または銅が属する。これらの添加物は触媒の酸化活性に影響を及ぼさない。

【0032】更に、シフト活性および選択率は、担体材料に、金属セリウム、ジルコン、チタン、バナジウム、マンガンおよび鉄の酸化還元活性な酸化物を担体材料の全質量に対して1～50質量%の量でドーピングすることによっても増大されることができる。

【0033】本発明による方法のための好ましい貴金属シフト触媒は、白金および/またはパラジウムを、鉄または銅ならびに酸化セリウムと共に、微粒状酸化アルミニウム上に含有している。

【0034】酸化のために必要な酸素は、気体混合物自体で含有していてもよく、または気体混合物に、触媒との接触の前に添加されることができる。後者の場合、酸素は支配する処理パラメータに応じて気体混合物に添加される。関連する処理パラメータには、空間速度、圧力、気体混合物の一酸化炭素濃度および開始温度が属する。

【0035】本方法は、無負荷の空間速度から10000 h⁻¹の値までの気体混合物の空間速度および大気圧ないし10バールの圧力で操作する。これは、低温CO-転化および高温CO-転化の双方にも使用されることができる。

【0036】低温CO-転化には、酸化活性な貴金属シフト触媒は、180～300℃の操作温度で使用される。低い操作温度は、触媒活性な貴金属を有する触媒の比較的高い負荷により達成される。低温CO-転化の際に、リフォーマートガスは、通常、一酸化炭素2～15体積%を含有し、かつ改質プロセスに由来する100～250℃の開始温度を有する。

【0037】高温CO-転化には、酸化活性な貴金属シフト触媒は、280～550℃の操作温度で使用される。高温CO-転化の際に、リフォーマートガスは、通常、一酸化炭素2～40体積%を含有し、かつ改質プロセスに由来する300～600℃の開始温度を有する。

【0038】本方法は、高温転化段階および低温転化段階の直列接続をも可能にする。気体混合物は、この場合に、高温段階の触媒の操作温度に相当する温度で高温段階を去り、かつしたがって、低温段階の触媒との接触

の前に、その操作温度に冷却されなければならない。

【0039】改質プロセスに由来するリフォーマートガスの温度は、自動車の中程度および高い要求性能で各シフト段階のほぼ操作温度に相応する。しかしながら、問題は乗物の常温始動の際におよび低い負荷範囲において起こる。常温始動の際に、使用されるシフト触媒は、それらの操作温度に温めるために特定の時間を必要とする。本発明による方法は、酸素のリフォーマートガスへの添加およびリフォーマートガス中に含有される水素の部分燃焼によるかまたは一酸化炭素およびリフォーマートガスの他の酸化可能な成分の酸化により、触媒のこの加熱段階を短縮する。加熱段階の短縮の他に、本方法は、自動車の低い負荷範囲において操作温度の維持をも可能にする。

【0040】本発明による方法の使用のためには、触媒がタブレットまたはペレットに圧縮されていてもよく、またはグラニュールとして存在していてもよい。これはバルクの形で使用される。しかしながら、成形体内部での触媒活性中心に対する反応体の劣悪な接近しやすさは、一酸化炭素の比転化率、ひいては達成可能な空時収量が低下する。これは、必要とされる反応器の体積に相当して負の影響を及ぼす。それに加えて、自動車の運転操作に起因する振動は、バルク中の流路を閉塞させ、ひいては反応器中での圧力損失を定常的に増大させる成形体の望ましくない摩滅をまねく。

【0041】したがって、好ましくは、触媒はコーティングの形で不活性担体に施与される。そのような触媒は、以下にコーティング触媒と呼ぶ。自動車排ガス浄化から公知であり、10 cm²を上回るセル密度（断面積あたりの流路の数）を有するセラミックまたは金属からのモノリシックハニカム体が、担体として適している。しかしながら、金属シート、熱交換器プレート、セラミックまたは金属の連続気泡発泡体および必要に応じて不規則に成形された構成部材が、担体として使用されることができる。コーティングの厚さは、使用する場合に応じて、10～100 μmに変化させることができる。

【0042】本発明の範囲内で、担体の材料が、接触転化に関与しないか、非本質的に関与するに過ぎない場合には、担体は不活性であると呼ぶ。通常、これは、僅かな比表面積および低い多孔度を有する物体である。

【0043】本方法に適したコーティング触媒の製造のためには、多様な可能性をもたすが、その中で本明細書中では狭くより詳細に説明される。

【0044】担体上の本発明による酸化活性な貴金属シフト触媒を製造するために、担体材料は、触媒活性な成分のために白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよび金の群からの可溶性の貴金属化合物および副族の卑金属の他の可溶性化合物の水溶液中に懸濁されることができる。引き続き、酸性

懸濁液は、高められた温度で、塩基、例えば炭酸ナトリウム)で中和され、ついで同じままの温度で、水性還元剤(ホルムアルデヒド、ヒドラジン)で還元されて汚過され、洗浄され、乾燥され、300～550℃の温度で酸化雰囲気なか焼され、かつ引き続き300～600℃の温度で還元される。触媒材料は、コーティング懸濁液を製造するために改めて水中に懸濁される。担体は、この懸濁液でコーティングされる。このためには、自動車排ガス触媒反応から公知である、担体のコーティングのための方法が使用されることができる。コーティング触媒の完成のために、コーティングは乾燥され、300～600℃の温度なか焼され、かつ水素含有ガス中で300～600℃の温度で還元される。

【0045】記載された方法に対して選択的に、担体がまず最初に担体材料のみでコーティングされ、その際、担体材料は、希土類酸化物および副族の単金属の酸化物を含有してよい。担体上へのコーティングは、引き続き、少なくとも1つの可溶性の貴金属化合物、可溶性の希土類化合物および可溶性の副族の単金属化合物からなる溶液で含浸される。コーティング触媒の完成のために、コーティングされた担体は、乾燥され、300～600℃の温度なか焼され、かつ水素含有ガス中で300～600℃の温度で還元される。

【0046】本発明によるコーティング触媒を製造するための別の変法は、まず最初に、担体材料、可溶性の貴金属の化合物および場合により副族の単金属および希土類の可溶性化合物からなる懸濁液が製造されることにある。懸濁液の溶解した成分は、塩基性沈殿剤、例えば水酸化ナトリウムの添加により懸濁した担体材料上に堆積される。こうして製造された懸濁液が、担体のコーティングのために直接使用される。コーティング触媒の完成のために、コーティングされた担体は乾燥され、300～600℃の温度なか焼され、かつ水素含有ガス中で300～600℃の温度で還元される。

$$S_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

(5)

【0053】

第1表： 触媒Aでの高温-CO-転化

T [°C]	S _{CO₂} [%]	CO-転化率 [%]	R _{CO} [$\frac{\text{モル}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}$]
300	100	27	3,0・10 ⁻⁵
350	100	35	4,0・10 ⁻⁵
400	100	45	4,8・10 ⁻⁵

【0054】比較例1

【0047】本発明は、以下の例に基づいてより詳細に説明される。

【0048】

【実施例】実施例1：酸化活性な貴金属-シフト触媒(触媒A)を次のように製造した：1cm²あたり93セルおよび体積0.041 lを有するセラミックハニカム体を、γ-酸化アルミニウム(比表面積：140m²/g)の水性懸濁液中に含浸させ、600℃で2時間のか焼により、γ-酸化アルミニウム7.25gでコーティングした。か焼後、コーティングされたハニカム体を、水中のCe(NO₃)₂・6H₂Oからなる溶液で含浸させ、引き続き、500℃で2時間、か焼した。か焼した成形体を、Pt(NO₃)₂、Pd(NO₃)₂およびFe(NO₃)₃の溶液で含浸させた。

【0049】こうして製造された触媒の触媒活性なコーティングは、ハニカム体の体積1 lあたり126gに相当する5.16gの全質量を有していた。これらは、1.2質量% Pt、1.2質量% Pd、2.4質量% Fe、35.7質量% CeO₂ および59.5質量% Al₂O₃を含有していた。

【0050】触媒は、高温-転化の条件下で、合成リフォーマートでの負荷で試験した。そのCO₂選択率S_{CO₂}、CO転化率ならびに比転化率R_{CO}は、式(4)に従って測定した。高温-転化のために以下の気体組成物を使用した：27.0体積% H₂、9.0体積% CO、9.0体積% CO₂、18.0体積% H₂O、37.0体積% N₂。触媒を、空間速度GHSV=10000h⁻¹および圧力2バール(絶対)で試験した。

【0051】一酸化炭素の転化のCO₂選択率S_{CO₂}は、形成された二酸化炭素分圧P_{CO₂}およびメタン分圧P_{CH₄}を用いて次のように計算した：

【0052】

【数2】

【表1】

市販のFe/Cr触媒(触媒B；タブレット5×5mm)

m) を触媒Aと同じ条件下に試験した。

【表2】

【0055】

第2表： 触媒Bでの高温-CO-転化

T	S _{CO₂}	CO-転化率	R _{CO}
[°C]	[%]	[%]	$\left[\frac{\text{モル}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right]$
300	100	30	$2,2 \cdot 10^{-6}$
350	100	37	$2,7 \cdot 10^{-6}$
400	100	45	$3,3 \cdot 10^{-6}$

【0056】第1表および第2表が示すように、双方の触媒は、比較可能なCO転化率を有する。しかしながら、本発明による触媒Aは、触媒Bと比較して、高い活

性に基づき10倍高い比転化率R_{CO}をより示している。

フロントページの続き

(72)発明者 フランク バウマン
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ルーベ
ンスシュトラッセ 3

(72)発明者 シュテファン ヴィーラント
ドイツ連邦共和国 オッフエンバッハ シ
ュタルケンブルクリング 27